

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

Patent Number: JP11344813
Publication date: 1999-12-14
Inventor(s): MIYAMOTO MASAHIKO; NUKADA HIDEMI; NAKAMURA HIROSHI; YAO KENJI;
TAKEGAWA ICHIRO
Applicant(s): FUJI XEROX CO LTD
Requested Patent: JP11344813
Application
Number: JP19980152622 19980602
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G5/05
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor having high wear resistance and capable of maintaining good durability, even when used in such a process as a contact electrification system by incorporating a polycarbonate having a specified chemical structure or its copolymer.

SOLUTION: In this electrophotographic photoreceptor obtd. by disposing a photosensitive layer on an electrically conductive substrate, the photosensitive layer contains a polymer having repeating structural units represented by the formula or its copolymer. In the formula, R<1> -R<6> are each H, alkyl, optionally substd. aryl or halogen. However, when all of R<1> , R<3> , R<5> and R<6> are H, R<2> and R<4> are not identical. The figures in the structural formula show the substitution positions of each benzene ring. The photosensitive layer may have monolayer and multilayer structures. In the case of a laminated photoreceptor, the polymer or its copolymer is preferably contained in the outermost layer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-344813

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 G 5/05

識別記号

1 0 1

F I

G 0 3 G 5/05

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 21 頁)

(21)出願番号 特願平10-152622

(22)出願日 平成10年(1998)6月2日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 宮本 昌彦

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 額田 秀美

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 中村 博史

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

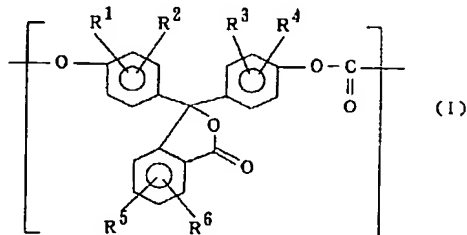
(57)【要約】

【課題】 高い耐摩耗性を有し、接触帯電装置に使用しても良好な耐久性を保持するとともに、感光体表面の塗膜が高い折り曲げ強度を有し、ベルト状感光体として繰り返し使用しても機械的劣化のない耐久性に優れた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上の感光層に設ける電子写真感光体に、感光層の結着樹脂として、下記構造式

(I)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート又はその共重合体を用いる。

【化1】



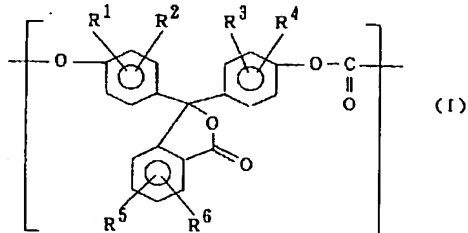
(式中、R¹ ~ R⁶ は、互いに独立して、それぞれ水素

原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基又はハロゲン原子からなる群より選ばれるが、R¹、R³、R⁵及びR⁶が全て水素原子である場合、R²とR⁴は同一ではない。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が下記構造式（I）で示される繰返し構造単位を有する重合体又はその共重合体を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



（式中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに独立して、それぞれ水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基又はハロゲン原子からなる群より選ばれる。ただし、 R^1 、 R^3 、 R^5 及び R^6 が全て水素原子である場合には、 R^2 と R^4 は同一ではない。）

【請求項2】 感光層が、単層構造であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

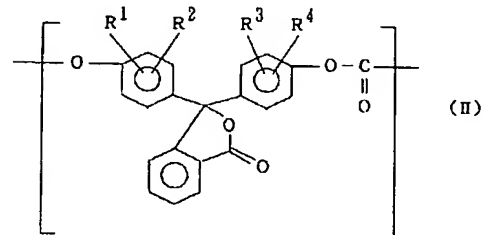
【請求項3】 感光層が、少なくとも2層以上の多層構造からなり、かつ、その最表面層中に、構造式（I）で示される繰返し構造単位を有する重合体又はその共重合体を含有することを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 感光層が、少なくとも電荷発生層及び電

荷輸送層からなり、その電荷輸送層中に、構造式（I）で示される繰返し構造単位を有する重合体又はその共重合体を含有することを特徴とする請求項1又は3に記載の電子写真感光体。

【請求項5】 構造式（I）で示される繰返し構造単位が、下記構造式（II）で示されるものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

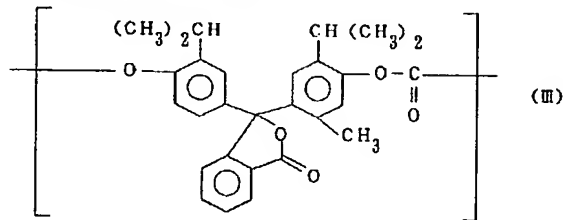
【化2】



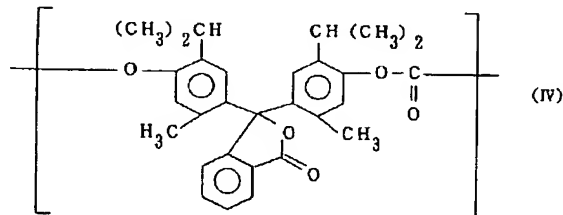
（式中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立して、それぞれ水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基又はハロゲン原子からなる群より選ばれる。ただし、 R^1 及び R^3 が共に水素原子である場合には、 R^2 と R^4 は同一ではない。）

【請求項6】 構造式（I）で示される繰返し構造単位が、下記構造式（III）又は構造式（IV）で示されるものであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【化3】



【化4】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体に関するものであり、さらに詳しくは、特定の構造を有する重合体を結着樹脂として用いた電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真装置は、高速で高品質画

像が得られるという利点があることから、複写機及びレーザービームプリンター等の分野において広範に利用されている。これらの電子写真装置に用いられる電子写真感光体には、従来のセレン、セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金、硫化カドミウム等の無機光導電材料を用いた電子写真感光体に比べて、安価である上に製造性及び廃棄性に優れている有機光導電材料を用いた電子写真感光体が主流を占めるようになってきた。なかでも、

露光により電荷を発生する電荷発生層とその電荷を輸送する電荷輸送層とを積層した機能分離型積層有機感光体は、感度、帯電性及びその繰返し安定性等の電子写真法に求められる諸特性に優れていることから、数多くの研究開発が行われ、その成果として種々の提案が行われてきており、実用化されている。

【0003】しかしながら、一般に、有機感光体は、無機感光体に比べて機械的強度に劣るため、クリーニングブレード、現像ブラシ及び用紙等による機械的外力を受けると摺擦傷及び摩耗が発生し易いために感光体の寿命が短いという問題があった。さらに、近年、エコロジーの観点から接触帯電方式を用いた電子写真システムが採用されているが、この接触帯電方式では、通常のコロトロンによる帯電方式に比べて感光体の摩耗が大きくなり、その結果、感光体の感度が低減して、得られる複写画像にかぶりが生じたり、帯電電位が低下して画像濃度が低下するという問題があった。従って、有機感光体において、十分な耐久性を有する感光層が形成される表面層材料の開発が望まれていた。

【0004】また、蒸着法等により導電層を形成したポリエチレンテレフタレート等のフィルム上に、感光層の塗膜を形成したフレキシブルな電子写真感光体は、ベルト状に加工して電子写真装置に繰返し使用できるとともに、電子写真装置の形状自由度を拡大できるという利点がある。しかし、それに用いる感光体には、フレキシブルな動きに十分に追従しなければならないという要請があり、例えば、表面層の結着樹脂として、各種のポリカーボネート樹脂を用いた感光体が提案されている（特開昭60-172044号公報、特開昭62-247374号公報、特開昭63-148263号公報）。

【0005】ところが、従来提案された結着樹脂を用いて感光層の塗膜を形成した場合、比較的良好な耐久性を持つベルト状電子写真感光体が得られるものの、その機械的強度は必ずしも十分なレベルにあるとは言えず、複写機中のベルト駆動装置において長期間繰返し使用されると、感光層中に亀裂が生じ、それが複写画像上にひび割れ模様となって現れるという問題があった。

【0006】

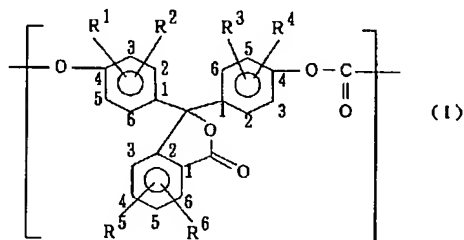
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記のような実状に鑑みてなされたものであって、上記の問題点を解消することを目的とするものである。すなわち、本発明の目的は、高い耐摩耗性を有し、接触帯電方式のようなプロセスに使用しても良好な耐久性を保持できる電子写真感光体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、感光体表面の塗膜が高い折り曲げ強度を有し、ベルト状感光体として繰返し使用しても、塗膜中に亀裂等の欠陥が発生することがなく、かつ高い耐摩耗性を有することにより、機械的劣化のない耐久性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、電子写真感光体における上記した課題について鋭意検討した結果、感光層の結着樹脂として、特定の化学構造を有するポリカーボネート又はその共重合体が、機械的強度に係わる耐久性に関して極めて優れた特性を有し、それを用いたドラム状感光体及びベルト状感光体は、いずれも電子写真装置中で長期間繰返し使用しても、感光層の機械的劣化を大幅に解消できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が下記構造式（I）で示される繰返し構造単位を有する重合体又はその共重合体を含有することを特徴とする。

【化5】



（式中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに独立して、それぞれ水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基又はハロゲン原子からなる群より選ばれる。ただし、 R^1 、 R^3 、 R^5 及び R^6 が全て水素原子である場合には、 R^2 と R^4 は同一ではない。なお、構造式中の数字は、ベンゼン環の置換位置を示す。）

【0009】本発明の電子写真感光体において、感光層は、単層構造のもの（単層感光体）であっても多層構造のもの（積層感光体）であってもよい。積層感光体の場合には、最表面層中に、上記構造式（I）で示される繰返し構造単位を有する重合体又はその共重合体を含有することが好ましい。また、積層感光体においては、感光層が少なくとも電荷発生層と電荷輸送層からなり、その電荷輸送層中に上記構造式（I）で示される繰返し構造単位を有する重合体又はその共重合体を含有することが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明の電子写真感光体について説明する。図1～図7は、本発明の電子写真用感光体の層構成を示す模式的断面図である。図1～図4は、感光層が積層構造の場合を示すものであって、図1は、導電性支持体3上に電荷発生層1が設けられ、その上に電荷輸送層2が設けられているものである。図2においては、図1のものに、さらに導電性支持体3上下引き層4が設けられている。図3においては、図1のものに、さらに表面に保護層5が設けられている。図4においては、図1

のものに、さらに下引き層4と保護層5の両者が設けられている。

【0011】図5～図7は、感光層が単層構造の場合を示すものであって、図5は、導電性支持体3の上に感光層6が設けられている。図6においては、導電性支持体3と感光層6の間に下引き層4が設けられている。図7においては、図5のものに、さらに下引き層4と保護層5の両者が設けられている。本発明における上記構造式(1)で示される繰返し構造単位を有する重合体又はその共重合体は、図1～図7に示された、いずれの層構成の電子写真感光体にも使用される。

【0012】以下、本発明における電子写真感光体の各層について詳細に説明する。導電性支持体としては、アルミニウム、銅、鉄、亜鉛、ニッケル等の金属製ドラム又はシート、及び、紙、プラスチック又はガラスの上に、アルミニウム、銅、金、銀、白金、パラジウム、チタン、ニッケルクロム鋼、ステンレス鋼、銅インジウム等の金属を蒸着するか、酸化インジウム、酸化錫等の導電性金属化合物を蒸着するか、金属箔をラミネートするか又はカーボンブラック、酸化インジウム、酸化錫－酸化アンチモン粉、金属粉、沃化銅等を結着樹脂に分散させた塗布液を塗布して導電処理した公知のドラム状物、シート状物又はプレート状物等の適宜の形状のものが用いられる。金属製パイプを導電性支持体として用いる際、その表面は素管のままで、或いは予め鏡面切削、エッチング、陽極酸化、粗切削、センタレス研削、サンドブラスト、ウェットホーニング等の表面処理が施されていてもよいが、支持体表面に粗面化処理を施したものは、レーザービーム等の可干渉光源を用いたとき、感光体内で発生する干渉光による本目状の濃度斑を防止できるから好ましい。

【0013】下引き層としては、ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル－無水マレイン酸樹脂、シリコン樹脂、シリコン－アルキッド樹脂、フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂等の高分子樹脂化合物のほか、ジルコニウム、チタニウム、アルミニウム、マンガ、シリコン原子等を含有する有機金属化合物等の公知の材料を用いて形成される。これらの化合物は、単独でも又は複数の化合物の混合物或いは重縮合物としても用いることができる。なかでも、ジルコニウム又はシリコンを含有する有機金属化合物を用いると、残留電位が低くなるとともに環境による電位変化が少なく、また、繰返し使用による電位の変化が少ないこと等の良好な性能を有するものが得られる。

【0014】下引き層に用いるシリコン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、γ－メタクリ

ルオキシプロピルトリス(β－メトキシエトキシ)シラン、β－(3,4－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－β－(アミノエチル)－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－β－(アミノエチル)－γ－アミノプロピルメチルメトキシシラン、N,N－ビス(β－ヒドロキシエチル)－γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、より好ましいものとして、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2－メトキシエトキシシラン)、3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2－(3,4－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N－2－(アミノエチル)－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－2－(アミノエチル)－3－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－フェニル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3－クロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。

【0015】有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセト酢酸エチル、ジルコニウムトリエタノールアミン、アセチルアセトネートジルコニウムブトキシド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムオキサレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムホスホネート、オクタン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、イソステアリン酸ジルコニウム、メタクリレートジルコニウムブトキシド、ステアレートジルコニウムブトキシド、イソステアレートジルコニウムブトキシド等が用いられる。

【0016】有機チタン化合物としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2－エチルヘキシル)チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等が用いられ、また、有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムイソプロピレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムブチレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリ(エチルアセトアセテート)等が用いられる。

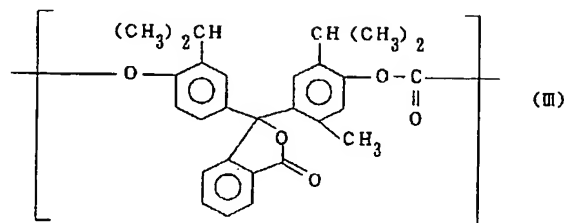
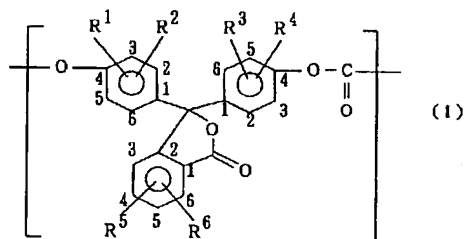
【0017】さらに、下引き層には、電気特性の向上や

光散乱性の向上等を目的として、各種の有機微粉末又は無機微粉末を混合することができる。特に、電子輸送性を有する多環キノン系顔料、ペリレン顔料、アゾ顔料等の有機顔料、酸化チタン、酸化亜鉛、亜鉛華、硫化亜鉛、鉛白、リトボン等の白色顔料やアルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の体質顔料としての無機顔料やテフロン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、スチレン樹脂粒子等を用いることが好ましい。添加する微粉末の粒径は0.01~2 μ mのものが用いられる。これらの微粉末は、必要に応じて添加されるが、その添加量は下引き層の固形分に対して、重量比で10~80重量%、好ましくは30~70重量%である。下引き層の厚さは、0.1~10 μ mの範囲が望ましい。下引き層塗布液の形成に微粉末を用いる場合には、樹脂成分を溶解した溶液に添加して分散処理が行われる。微粉末を樹脂中に分散させるには、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカー等の方法を用いることができる。

【0018】下引き層の上に形成される感光層は、前記のとおり、単層構造のものであっても、電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構造のものであってもよく、また、積層構造の場合、電荷発生層と電荷輸送層の積層順序は、いずれが上層にあってもよい。本発明の電子写真感光体には、感光層の結着樹脂として下記構造式(I)で示される繰り返し構造単位を有する重合体又はその共重合体を使用する。特に、積層構造の感光体では、それらの重合体又はその共重合体を電荷輸送層または表面層の結着樹脂として用いることが好ましい。

【0019】

【化6】

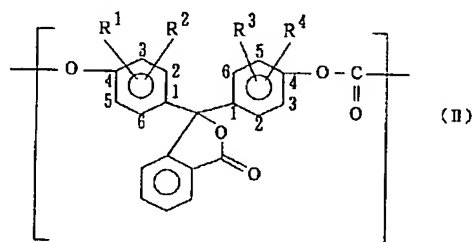


【化9】

構造式(I)において、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに独立して、それぞれ水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基又はハロゲン原子からなる群より選ばれるものであるが、 R^1 、 R^3 、 R^5 及び R^6 が全て水素原子である場合には、 R^2 と R^4 は同一ではない。

【0020】本発明に用いる結着樹脂には、上記構造式(I)で示される繰り返し構造単位の単独重合体、それらの2種以上の構造単位の共重合体又は構造式(I)で示される繰り返し構造単位と他の単量体との共重合体が含まれる。本発明において、構造式(I)で示される構造単位の中で、下記構造式(II)で示される構造単位が好ましい。

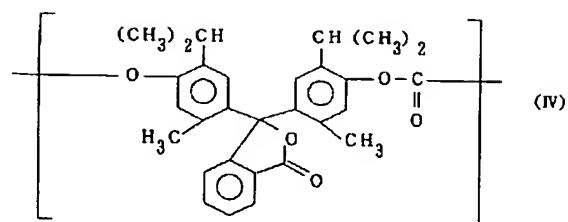
【化7】



構造式(II)において、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立して、それぞれ水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基又はハロゲン原子からなる群より選ばれるものであるが、 R^1 及び R^3 が共に水素原子である場合、 R^2 と R^4 は同一ではない。

【0021】さらに、上記構造式(I)で示される構造単位の中で、下記構造式(III)又は下記構造式(IV)で示される構造単位がより好ましい。

【化8】



【0022】本発明において、感光層の結着樹脂として使用する重合体又はその共重合体を構成する構造式

【0023】

【表2】

(I)で示される繰り返し構造単位具体例を、表1～表4に示す。

【表1】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1-1	2-CH ₃	H	H	H	H	H
1-2	H	3-CH ₃	H	H	H	H
1-3	2-CH ₃	3-CH ₃	H	H	H	H
1-4	2-CH ₃	3-CH ₃	2-CH ₃	H	H	H
1-5	2-CH ₃	3-CH ₃	H	3-CH ₃	H	H
1-6	2-CH ₃	3-CH ₃	2-CH ₃	3-CH ₃	H	H
1-7	2-CH ₃	5-CH ₃	H	H	H	H
1-8	2-CH ₃	5-CH ₃	2-CH ₃	H	H	H
1-9	2-CH ₃	5-CH ₃	H	3-CH ₃	H	H
1-10	2-CH ₃	5-CH ₃	2-CH ₃	3-CH ₃	H	H
1-11	2-CH ₃	5-CH ₃	2-CH ₃	5-CH ₃	H	H
1-12	2-C ₆ H ₅	H	H	H	H	H
1-13	H	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H
1-14	2-C ₆ H ₅	3-CH ₃	H	H	H	H
1-15	2-CH ₃	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H
1-16	2-CH ₃	H	2-C ₆ H ₅	H	H	H
1-17	2-CH ₃	H	H	3-C ₆ H ₅	H	H
1-18	H	3-CH ₃	2-C ₆ H ₅	H	H	H
1-19	H	3-CH ₃	H	3-C ₆ H ₅	H	H
1-20	2-C ₆ H ₅	3-CH ₃	2-C ₆ H ₅	H	H	H
1-21	2-C ₆ H ₅	3-CH ₃	H	3-C ₆ H ₅	H	H
1-22	2-CH ₃	3-C ₆ H ₅	2-C ₆ H ₅	H	H	H
1-23	2-CH ₃	3-C ₆ H ₅	H	3-C ₆ H ₅	H	H
1-24	2-C ₆ H ₅	3-CH ₃	2-C ₆ H ₅	3-CH ₃	H	H
1-25	2-C ₆ H ₅	3-CH ₃	2-CH ₃	3-C ₆ H ₅	H	H
1-26	2-CH ₃	3-C ₆ H ₅	2-CH ₃	3-C ₆ H ₅	H	H
1-27	2-C ₆ H ₅	5-CH ₃	H	H	H	H
1-28	2-CH ₃	5-C ₆ H ₅	H	H	H	H
1-29	2-C ₆ H ₅	5-CH ₃	2-C ₆ H ₅	H	H	H
1-30	2-C ₆ H ₅	5-CH ₃	H	3-C ₆ H ₅	H	H

化合物 番 号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1-31	2-CH ₃	5-C ₆ H ₅	2-C ₆ H ₅	H	H	H
1-32	2-CH ₃	5-C ₆ H ₅	H	3-C ₆ H ₅	H	H
1-33	2-C ₆ H ₅	5-CH ₃	2-C ₆ H ₅	3-CH ₃	H	H
1-34	2-C ₆ H ₅	5-CH ₃	2-CH ₃	3-C ₆ H ₅	H	H
1-35	2-CH ₃	5-C ₆ H ₅	2-C ₆ H ₅	3-CH ₃	H	H
1-36	2-CH ₃	5-C ₆ H ₅	2-CH ₃	3-C ₆ H ₅	H	H
1-37	2-C ₆ H ₅	5-CH ₃	2-C ₆ H ₅	5-CH ₃	H	H
1-38	2-C ₆ H ₅	5-CH ₃	2-CH ₃	5-C ₆ H ₅	H	H
1-39	2-CH ₃	5-C ₆ H ₅	2-CH ₃	5-C ₆ H ₅	H	H
1-40	2-C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	H
1-41	H	3-C(CH ₃) ₃	H	H	H	H
1-42	2-C(CH ₃) ₃	3-CH ₃	H	H	H	H
1-43	2-CH ₃	3-C(CH ₃) ₃	H	H	H	H
1-44	2-CH ₃	H	2-C(CH ₃) ₃	H	H	H
1-45	2-CH ₃	H	H	3-C(CH ₃) ₃	H	H
1-46	H	3-CH ₃	2-C(CH ₃) ₃	H	H	H
1-47	H	3-CH ₃	H	3-C(CH ₃) ₃	H	H
1-48	2-C(CH ₃) ₃	3-CH ₃	2-C(CH ₃) ₃	H	H	H
1-49	2-C(CH ₃) ₃	3-CH ₃	H	3-C(CH ₃) ₃	H	H
1-50	2-CH ₃	3-C(CH ₃) ₃	2-C(CH ₃) ₃	H	H	H
1-51	2-CH ₃	3-C(CH ₃) ₃	H	3-C(CH ₃) ₃	H	H
1-52	2-C(CH ₃) ₃	3-CH ₃	2-C(CH ₃) ₃	3-CH ₃	H	H
1-53	2-C(CH ₃) ₃	3-CH ₃	2-CH ₃	3-C(CH ₃) ₃	H	H
1-54	2-CH ₃	3-C(CH ₃) ₃	2-CH ₃	3-C(CH ₃) ₃	H	H
1-55	2-C(CH ₃) ₃	5-CH ₃	H	H	H	H
1-56	2-CH ₃	5-C(CH ₃) ₃	H	H	H	H
1-57	2-C(CH ₃) ₃	5-CH ₃	2-C(CH ₃) ₃	H	H	H
1-58	2-C(CH ₃) ₃	5-CH ₃	H	3-C(CH ₃) ₃	H	H
1-59	2-CH ₃	5-C(CH ₃) ₃	2-C(CH ₃) ₃	H	H	H
1-60	2-CH ₃	5-C(CH ₃) ₃	H	3-C(CH ₃) ₃	H	H

【0024】

【表3】

化合物 番 号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1-61	2-C(CH ₃) ₃	5-CH ₃	2-C(CH ₃) ₃	3-CH ₃	H	H
1-62	2-C(CH ₃) ₃	5-CH ₃	2-CH ₃	3-C(CH ₃) ₃	H	H
1-63	2-CH ₃	5-C(CH ₃) ₃	2-C(CH ₃) ₃	3-CH ₃	H	H
1-64	2-CH ₃	5-C(CH ₃) ₃	2-CH ₃	3-C(CH ₃) ₃	H	H
1-65	2-C(CH ₃) ₃	5-CH ₃	2-C(CH ₃) ₃	5-CH ₃	H	H
1-66	2-C(CH ₃) ₃	5-CH ₃	2-CH ₃	5-C(CH ₃) ₃	H	H
1-67	2-CH ₃	5-C(CH ₃) ₃	2-CH ₃	5-C(CH ₃) ₃	H	H
1-68	2-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H
1-69	H	3-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H
1-70	2-CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	H	H	H	H
1-71	2-CH ₃	3-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H
1-72	2-CH ₃	H	2-CH(CH ₃) ₂	H	H	H
1-73	2-CH ₃	H	H	3-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-74	H	3-CH ₃	2-CH(CH ₃) ₂	H	H	H
1-75	H	3-CH ₃	H	3-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-76	2-CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	2-CH(CH ₃) ₂	H	H	H
1-77	2-CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	H	3-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-78	2-CH ₃	3-CH(CH ₃) ₂	2-CH(CH ₃) ₂	H	H	H
1-79	2-CH ₃	3-CH(CH ₃) ₂	H	3-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-80	2-CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	2-CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	H	H
1-81	2-CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	2-CH ₃	3-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-82	2-CH ₃	3-CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃	3-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-83	2-CH(CH ₃) ₂	5-CH ₃	H	H	H	H
1-84	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H
1-85	2-CH(CH ₃) ₂	5-CH ₃	2-CH(CH ₃) ₂	H	H	H
1-86	2-CH(CH ₃) ₂	5-CH ₃	H	3-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-87	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	2-CH(CH ₃) ₂	H	H	H
1-88	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	H	3-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-89	2-CH(CH ₃) ₂	5-CH ₃	2-CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	H	H
1-90	2-CH(CH ₃) ₂	5-CH ₃	2-CH ₃	3-CH(CH ₃) ₂	H	H

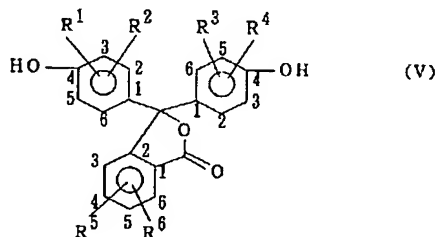
【0025】

【表4】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1-91	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	2-CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	H	H
1-92	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃	3-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-93	2-CH(CH ₃) ₂	5-CH ₃	2-CH(CH ₃) ₂	5-CH ₃	H	H
1-94	2-CH(CH ₃) ₂	5-CH ₃	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-95	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	H	H
1-96	2-CH ₃	H	H	H	4-CH ₃	H
1-97	2-CH ₃	H	H	H	H	5-CH ₃
1-98	2-CH ₃	H	2-CH ₃	H	4-CH ₃	H
1-99	2-CH ₃	H	2-CH ₃	H	H	5-CH ₃
1-100	2-CH ₃	3-CH ₃	2-CH ₃	H	4-CH ₃	H
1-101	2-CH ₃	3-CH ₃	2-CH ₃	H	H	5-CH ₃
1-102	2-CH ₃	3-CH ₃	2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	H
1-103	2-CH ₃	3-CH ₃	2-CH ₃	3-CH ₃	H	5-CH ₃
1-104	2-CH ₃	5-CH ₃	2-CH ₃	5-CH ₃	4-CH ₃	H
1-105	2-CH ₃	5-CH ₃	2-CH ₃	5-CH ₃	H	5-CH ₃
1-106	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	H	3-CH(CH ₃) ₂	4-CH ₃	H
1-107	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	H	3-CH(CH ₃) ₂	H	5-CH ₃
1-108	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	4-CH ₃	H
1-109	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	H	5-CH ₃
1-110	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	H	3-CH(CH ₃) ₂	4-F	H
1-111	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	H	3-CH(CH ₃) ₂	H	5-F
1-112	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	4-F	H
1-113	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	H	5-F
1-114	2-F	H	2-F	H	H	H
1-115	2-CH ₃	5-F	2-CH ₃	5-F	H	H

【0026】次に、本発明に用いる構造式(I)で示される繰返し構造単位を有する重合体の合成例について説明する。下記一般式(V)で示されるビスフェノール化合物とホスゲンを反応させることにより、構造式(I)で示される繰返し構造単位を有する重合体を容易に製造することができる。

【化10】



(式中、R¹ ~ R⁶ は、前記したと同意義を有する。)

【0027】以下、構造式(I)で示される繰返し構造単位を有する重合体の合成例を示す。2リットルの反応器に、一般式(V)で示されるビスフェノール化合物(R¹ = 2-CH₃、R² ~ R⁶ = H) 0.2モル、濃度4.7重量%の水酸化ナトリウム水溶液400ml及

び塩化メチレン350mlを添加し、激しく攪拌している溶液中に、ホスゲンを400ml/分の割合で15分間吹き込んだ。その反応温度を15℃に保ち、さらに、濃度13.7重量%の水酸化ナトリウム水溶液40ml、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド0.2g及びトリエチルアミン0.3mlを加えて、23℃で1時間攪拌を続けて重縮合反応を行った。反応終了後、生成物を塩化メチレン400mlで希釈し、水1リットル、0.01規定の塩酸0.5リットル及び水1リットルで順次洗浄した。得られた有機層を5リットルのメチルアルコール中に注入して白色重合体を沈殿させて濾別した後、100℃で12時間乾燥させることにより相当する構造式(I)で示される構造単位(化合物番号1-1)からなる重合体(粘度平均分子量約4万)が得られた。また、構造式(I)中の2種以上の繰返し構造単位を有する共重合体は、それぞれ相当する構造を有するビスフェノール化合物を混合して使用し、上記と同様の方法で反応させることにより製造することができる。

【0028】本発明において、構造式(I)で示される繰返し構造単位を有する重合体は、電荷輸送材料との相溶性及び溶媒への溶解性を改善するか又は成膜性の向

上等を目的として、他の樹脂と混合するか又は共重合化して用いる。その混合に又は共重合化に用いることが可能な樹脂としては、例えば、構造式(I)内の異なる化合物、ビスフェノール(A)、ビスフェノール(Z)、ビスフェノール(C)、ビスフェノール(TP)又はビスフェノール等を持つ各種のポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、塩化ビニリデンーアクリルニトリル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーンーアルキッド樹脂、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、スチレンーアルキッド樹脂、ポリーNービニルカルバゾール等が挙げられる。本発明に用いられる上記重合体の分子量は、感光層の膜厚や溶剤等の成膜条件又は耐摩耗性等の機械的特性によって適宜選択されるが、通常は粘度平均分子量で3000~30万、より好ましくは2万~20万の範囲が適当である。

【0029】本発明の電子写真感光体は、結着樹脂として上記構造式(I)で示される繰返し構造単位を有する重合体又はその共重合体を用いることにより、感光層、特に電荷輸送層を表面層とする円筒状感光体において、感光体の耐摩耗性の向上及び表面傷の低減を実現させることができる。また、ベルト型感光体においては、本発明に用いる上記重合体又はその共重合体が感光層中の上下のいずれの位置に存在していても、可撓性に関する機械的寿命を向上させることができる。さらに、これらの感光体は、優れた電気特性を有するとともに、高画質の画像を形成することができる。

【0030】本発明における電荷発生層は、電荷発生物質を真空蒸着により形成するか、電荷発生物質を有機溶剤及び結着樹脂に分散させた塗布液を塗布することにより形成される。本発明に用いられる電荷発生物質としては、非晶質セレン、結晶性セレン、セレンーテルル合金、セレンーヒ素合金、その他のセレン化合物又はセレン合金、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機系光導電体、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、銅フタロシアニン、錫フタロシアニン、ガリウムフタロシアニン等の各種フタロシアニン系顔料、スクエアリウム系、アントアントロン系、ペリレン系、アゾ系、アントラキノ系、ピレン系、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の各種有機顔料及び染料が挙げられる。また、これらの有機顔料は、一般に数種の結晶型を有しており、特にフタロシアニン顔料では α 型、 β 型をはじめとして各種の結晶型が知られているが、目的とする感度を得られる顔料であれば、これらのいずれの結晶型も用いることができる。

【0031】本発明において、感光層、特に電荷輸送層に用いられる重合体との関連において良好な性能が得られる電荷発生材料としては、フタロシアニン系顔料であ

るが、特に優れた性能が得られるものとして以下の化合物が挙げられる。Cu k α 線を用いたX線回折スペクトルのブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)において、少なくとも 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、 28.3° の位置に回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン、Cu k α 線を用いたX線回折スペクトルのブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)において、少なくとも 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 、 28.1° の位置に回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン及びCu k α 線を用いたX線回折スペクトルのブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)において、少なくとも 9.5° 、 11.7° 、 15.0° 、 24.1° 、 27.3° の位置に回折ピークを有するチタニルフタロシアニン。

【0032】電荷発生層に用いる結着樹脂としては、以下のものが例示される。すなわち、ビスフェノールAタイプ、ビスフェノールZタイプ又は構造式(I)で示される構造等を有するポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、塩化ビニリデンーアクリルニトリル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、シリコーンーアルキッド樹脂、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、スチレンーアルキッド樹脂、ポリーNービニルカルバゾール等が挙げられる。これらの結着樹脂は、単独で又は2種以上を混合して用いることが可能である。電荷発生材料と結着樹脂との配合比(重量比)は、10:1~1:10の範囲が望ましい。また、電荷発生層の厚さは、一般には $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲に設定される。また、電荷発生材料を樹脂中に分散させるには、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、ダイノミル、サンドミル、コロイドミル等が用いられる。

【0033】電荷輸送層に用いられる電荷輸送物質としては、具体的には、次のものが例示できる。2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、1,3,5-トリフェニルピラゾリン、1-[ピリジル-(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノスチリル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、トリ(p-メチルフェニル)アミン、N,N-ビス(3,4-ジメチルフェニル)ピフェニル-4-アミン、ジベンジルアニリン、9,9-ジメチル-N,N-ジ(p-トリル)フルオレン-2-アミン等の芳香族第3級アミノ化合物、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン等の芳香族第3級ジアミノ化合物、3-(4'-ジメチルアミノフェニル)-5,6-ジ(4'-メトキシフェ

ニル)-1, 2, 4-トリアジン等の1, 2, 4-トリアジン誘導体、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾン、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾン、[p-(ジエチルアミノ)フェニル](1-ナフチル)フェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、2-フェニル-4-スチリル-キナゾリン等のキナゾリン誘導体、6-ヒドロキシー-2, 3-ジ(p-メトキシフェニル)-ベンゾフラン等のベンゾフラン誘導体、p-(2, 2-ジフェニルビニル)-N, N-ジフェニルアニリン等の α -スチルベン誘導体、エナミン誘導体、N-エチルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体等の正孔輸送物質。

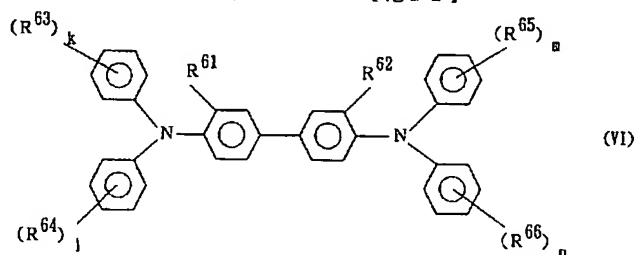
【0034】また、クロラニル、プロモアニル、アントラキノンのキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン化合物、2-(4-ビフェニル)-5-(4-メチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジア

ゾールや2, 5-ビス(4-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物、3, 3', 5, 5'-テトラ-メチルジフェノキノン等のジフェノキノン化合物等の電子輸送物質又は上記の化合物からなる基を主鎖又は側鎖に有する重合体等が挙げられる。これらの電荷輸送材料は、1種で又は2種以上を組合せて使用できる。

【0035】本発明において、電荷輸送層に結着樹脂として用いる上記構造式(I)で示される繰り返し構造単位を有する重合体又はその共重合体との関連において、特に優れた性能が得られる電荷輸送材料として、下記一般式(VI)で示されるベンジジン系化合物又は下記一般式(VII)で示されるトリアリールアミン系化合物が挙げられる。

【0036】本発明に用いるベンジジン系化合物としては、次の一般式(VI)で示される。

【化11】



(式中、 R^{61} 及び R^{62} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表し、 $R^{63}\sim R^{66}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は置換アミノ基を表す。また、 $k\sim n$ は、それぞれ

1又は2である。)

一般式(VI)で示されるベンジジン系化合物の具体的な化合物例を、表5～表7に示す。

【表5】

化合物 番号	R ⁶¹	(R ⁶³) _k	(R ⁶⁴) _l	R ⁶²	(R ⁶⁵) _d	(R ⁶⁶) _n
6-1	H	3-CH ₃	H	H	3-CH ₃	H
6-2	H	4-CH ₃	H	H	4-CH ₃	H
6-3	H	3-C ₂ H ₅	H	H	3-C ₂ H ₅	H
6-4	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H
6-5	CH ₃	2-CH ₃	H	CH ₃	2-CH ₃	H
6-6	CH ₃	3-CH ₃	H	CH ₃	3-CH ₃	H
6-7	CH ₃	4-CH ₃	H	CH ₃	4-CH ₃	H
6-8	CH ₃	4-CH ₃	2-CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	2-CH ₃
6-9	CH ₃	4-CH ₃	3-CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	3-CH ₃
6-10	CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
6-11	CH ₃	3,4-CH ₃	H	CH ₃	3,4-CH ₃	H
6-12	CH ₃	3,4-CH ₃	3,4-CH ₃	CH ₃	3,4-CH ₃	3,4-CH ₃
6-13	CH ₃	4-C ₂ H ₅	H	CH ₃	4-C ₂ H ₅	H
6-14	CH ₃	4-C ₃ H ₇	H	CH ₃	4-C ₃ H ₇	H
6-15	CH ₃	4-C ₄ H ₉	H	CH ₃	4-C ₄ H ₉	H
6-16	CH ₃	4-C ₂ H ₅	2-CH ₃	CH ₃	4-C ₂ H ₅	2-CH ₃
6-17	CH ₃	4-C ₂ H ₅	3-CH ₃	CH ₃	4-C ₂ H ₅	3-CH ₃
6-18	CH ₃	4-C ₂ H ₅	4-CH ₃	CH ₃	4-C ₂ H ₅	4-CH ₃
6-19	CH ₃	4-C ₂ H ₅	3,4-CH ₃	CH ₃	4-C ₂ H ₅	3,4-CH ₃
6-20	CH ₃	4-C ₃ H ₇	3-CH ₃	CH ₃	4-C ₃ H ₇	3-CH ₃
6-21	CH ₃	4-C ₃ H ₇	4-CH ₃	CH ₃	4-C ₃ H ₇	4-CH ₃
6-22	CH ₃	4-C ₄ H ₉	3-CH ₃	CH ₃	4-C ₄ H ₉	3-CH ₃
6-23	CH ₃	4-C ₄ H ₉	4-CH ₃	CH ₃	4-C ₄ H ₉	4-CH ₃
6-24	CH ₃	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅	CH ₃	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
6-25	CH ₃	4-C ₂ H ₅	4-OCH ₃	CH ₃	4-C ₂ H ₅	4-OCH ₃

【0037】

【表6】

化合物 番号	R ⁶¹	(R ⁶³) _k	(R ⁶⁴) _l	R ⁶²	(R ⁶⁵) _m	(R ⁶⁶) _n
6-26	CH ₃	4-C ₃ H ₇	4-C ₃ H ₇	CH ₃	4-C ₃ H ₇	4-C ₃ H ₇
6-27	CH ₃	4-C ₃ H ₇	4-OCH ₃	CH ₃	4-C ₃ H ₇	4-OCH ₃
6-28	CH ₃	4-C ₄ H ₉	4-C ₄ H ₉	CH ₃	4-C ₄ H ₉	4-C ₄ H ₉
6-29	CH ₃	4-C ₄ H ₉	4-OC ₄ H ₉	CH ₃	4-C ₄ H ₉	4-OC ₄ H ₉
6-30	H	3-CH ₃	H	H	3-CH ₃	H
6-31	Cl	H	H	Cl	H	H
6-32	Cl	2-CH ₃	H	Cl	2-CH ₃	H
6-33	Cl	3-CH ₃	H	Cl	3-CH ₃	H
6-34	Cl	4-CH ₃	H	Cl	4-CH ₃	H
6-35	Cl	4-CH ₃	2-CH ₃	Cl	4-CH ₃	2-CH ₃
6-36	Cl	4-CH ₃	3-CH ₃	Cl	4-CH ₃	3-CH ₃
6-37	Cl	4-CH ₃	4-CH ₃	Cl	4-CH ₃	4-CH ₃
6-38	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	H	H
6-39	C ₂ H ₅	2-CH ₃	H	C ₂ H ₅	2-CH ₃	H
6-40	C ₂ H ₅	3-CH ₃	H	C ₂ H ₅	3-CH ₃	H
6-41	C ₂ H ₅	4-CH ₃	H	C ₂ H ₅	4-CH ₃	H
6-42	C ₂ H ₅	4-CH ₃	4-CH ₃	C ₂ H ₅	4-CH ₃	4-CH ₃
6-43	C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅	4-CH ₃	C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅	4-CH ₃
6-44	C ₂ H ₅	4-C ₃ H ₇	4-CH ₃	C ₂ H ₅	4-C ₃ H ₇	4-CH ₃
6-45	C ₂ H ₅	4-C ₄ H ₉	4-CH ₃	C ₂ H ₅	4-C ₄ H ₉	4-CH ₃
6-46	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H	H
6-47	OCH ₃	2-CH ₃	H	OCH ₃	2-CH ₃	H
6-48	OCH ₃	3-CH ₃	H	OCH ₃	3-CH ₃	H
6-49	OCH ₃	4-CH ₃	H	OCH ₃	4-CH ₃	H
6-50	OCH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	OCH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃

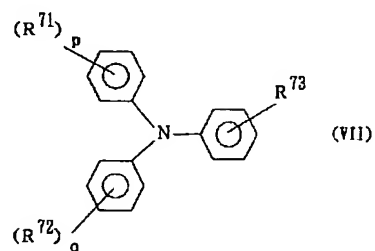
【0038】

【表7】

化合物 番号	R ⁶¹	(R ⁶³) _k	(R ⁶⁴) _l	R ⁶²	(R ⁶⁵) _m	(R ⁶⁶) _n
6-51	OCH ₃	4-C ₂ H ₅	4-CH ₃	OCH ₃	4-C ₂ H ₅	4-CH ₃
6-52	OCH ₃	4-C ₃ H ₇	4-CH ₃	OCH ₃	4-C ₃ H ₇	4-CH ₃
6-53	OCH ₃	4-C ₄ H ₉	4-CH ₃	OCH ₃	4-C ₄ H ₉	4-CH ₃
6-54	CH ₃	2-N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	2-N(CH ₃) ₂	H
6-55	CH ₃	3-N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	3-N(CH ₃) ₂	H
6-56	CH ₃	4-N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	4-N(CH ₃) ₂	H
6-57	CH ₃	4-C I	H	CH ₃	4-C I	H
6-58	H	3-CH ₃	H	H	H	H
6-59	H	4-C ₃ H ₇	4-CH ₃	OCH ₃	4-C ₃ H ₇	4-CH ₃
6-60	H	4-C ₄ H ₉	4-CH ₃	OCH ₃	4-C ₄ H ₉	4-CH ₃
6-61	H	2-N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	2-N(CH ₃) ₂	H
6-62	H	3-N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	3-N(CH ₃) ₂	H
6-63	H	4-N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	4-N(CH ₃) ₂	H
6-64	H	4-C I	H	CH ₃	4-C I	H
6-65	CH ₃	3-N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	4-CH ₃
6-66	CH ₃	4-N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	4-CH ₃
6-67	CH ₃	4-C I	H	CH ₃	H	4-CH ₃

【0039】また、本発明に用いられるトリアリールアミン系化合物としては、次の一般式(VII)で示される。

【化12】



(式中、R⁷¹及びR⁷²は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表し、p及びqは、1又は2である。また、R⁷³は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表す。)

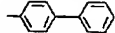
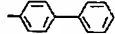
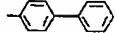
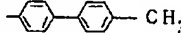
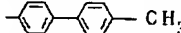

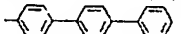
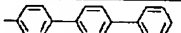
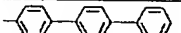
【0040】一般式(VII)で示されるトリアリールアミン系化合物の具体的な化合物例を、表8及び表9に示す。

【表8】

化合物 番号	(R ⁷¹) _p	(R ⁷²) _q	R ⁷³	化合物 番号	(R ⁷¹) _p	(R ⁷²) _q	R ⁷³
7-1	H	H	H	7-24	3,5-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃
7-2	H	H	2-CH ₃	7-25	3,5-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
7-3	H	H	3-CH ₃	7-26	3,5-CH ₃	H	H
7-4	H	H	4-CH ₃	7-27	H	H	2-C ₆ H ₅
7-5	H	2-CH ₃	2-CH ₃	7-28	H	H	3-C ₆ H ₅
7-6	H	2-CH ₃	3-CH ₃	7-29	H	H	4-C ₆ H ₅
7-7	H	2-CH ₃	4-CH ₃	7-30	2-CH ₃	2-CH ₃	4-C ₆ H ₅
7-8	H	3-CH ₃	3-CH ₃	7-31	3-CH ₃	3-CH ₃	4-C ₆ H ₅
7-9	H	3-CH ₃	4-CH ₃	7-32	4-CH ₃	4-CH ₃	4-C ₆ H ₅
7-10	H	4-CH ₃	4-CH ₃	7-33	3,4-CH ₃	3,4-CH ₃	4-C ₆ H ₅
7-11	2-CH ₃	2-CH ₃	2-CH ₃	7-34	3,4-CH ₃	3,4-CH ₃	3-CH ₃
7-12	2-CH ₃	2-CH ₃	3-CH ₃	7-35	3,4-CH ₃	3,4-CH ₃	4-CH ₃
7-13	2-CH ₃	2-CH ₃	4-CH ₃	7-36	3,4-CH ₃	H	4-C ₆ H ₅
7-14	2-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	7-37	3,4-CH ₃	3-CH ₃	4-C ₆ H ₅
7-15	2-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	7-38	3,4-CH ₃	3-CH ₃	4-C ₆ H ₅
7-16	2-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	7-39	3,4-CH ₃	4-CH ₃	4-C ₆ H ₅
7-17	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	7-40	3,4-CH ₃	H	H
7-18	3-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	7-41	4-CH ₃	3-OCH ₃	H
7-19	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	7-42	4-CH ₃	4-OCH ₃	H
7-20	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	7-43	3,4-CH ₃	3-OCH ₃	H
7-21	2,4-CH ₃	H	H	7-44	3,4-CH ₃	4-OCH ₃	H
7-22	2,4-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	7-45	4-CH ₃	4-OCH ₃	4-C ₆ H ₅
7-23	2,4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	7-46	3,4-CH ₃	4-OCH ₃	4-C ₆ H ₅

【0041】

【表9】

化合物 番号	(R ⁷¹) _p	(R ⁷²) _q	4-置換R ⁷³
7-47	2-CH ₃	2-CH ₃	
7-48	3-CH ₃	3-CH ₃	
7-49	4-CH ₃	4-CH ₃	
7-50	2-CH ₃	2-CH ₃	
7-51	3-CH ₃	3-CH ₃	
7-52	4-CH ₃	4-CH ₃	
7-53	2-CH ₃	2-CH ₃	
7-54	3-CH ₃	3-CH ₃	
7-55	4-CH ₃	4-CH ₃	

【0042】本発明の電子写真感光体には、電子写真装置中で発生するオゾンや酸性ガス、あるいは光、熱による感光体の劣化防止を目的として、感光層中に酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。その酸化防止剤には、例えば、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、パラフェニレンジアミ

ン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノン及びそれらの誘導体、有機イオウ系または有機リン系等の化合物が用いられる。そのフェノール系の酸化防止剤としては、具体的には2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3,9-ビス[2-(1,3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等が挙げられる。

【0043】ヒンダードアミン系化合物としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-(3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-(3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4, 5]ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイミド]-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノヘキサメチレン-(2, 3, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、2-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物等が挙げられる。

【0044】有機イオウ系酸化防止剤としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス(β -ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられ、有機燐系酸化防止剤としては、トリスノニルフェニルホスフィート、トリフェニルホスフィート、トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスフィート等が挙げられる。なかでも、有機硫黄系及び有機燐系酸化防止剤は、2次酸化防止剤と呼称されているものであって、フェノール系またはアミン系化合物等の1次酸化防止剤と併用することにより相乗効果が得られるものである。

【0045】光安定剤としては、例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ジチオカルバメート系、テトラメチルピペリジン系等の誘導体が用いられる。そのベンゾフェノン系光安定剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられる。ベンゾトリアゾール系光安定剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'',

6''-テトラヒドロフタルイミド-メチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。その他に、2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ニッケルジブチルジチオカルバメート等が挙げられる。

【0046】本発明の電子写真感光体には、感光体の感度向上、残留電位の低減、繰返し使用時の疲労低減等を目的として、必要に応じて1種以上の電子受容性物質を添加することができる。感光体に使用可能な電子受容性物質としては、例えば、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、*o*-ジニトロベンゼン、*m*-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、フタル酸等が挙げられる。これらの中で、フルオレノン系化合物、キノン系化合物、Cl等のハロゲン原子、CN又はNO₂等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましい。

【0047】電荷輸送層は、上記した電荷輸送物質及び構造式(I)で示される繰返し構造単位を有する重合体又はその共重合体等を適当な溶媒に溶解させた塗布液を塗布し、乾燥させることにより形成できる。電荷輸送層の形成に使用される溶媒としては、代表的には、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、ジエチルエーテル等の環状或いは直鎖状エーテル等又はこれらの混合溶剤が挙げられる。また、塗布液としては、塗膜の平滑性を向上させるためのレベリング剤としてシリコンオイルを微量添加することもできる。電荷輸送材料と上記重合体との配合比は10:1~1:5が好ましい。また電荷輸送層の膜厚は、一般には5~50 μ m、好ましくは10~30 μ mの範囲に設定される。また、塗布液の塗工は、感光体の形状や用途に応じて浸漬塗布法、リング塗布法、スプレー塗布法、ビード塗布法、ブレード塗布法、ローラー塗布法等を用いて行うことができる。乾燥は、室温における指触乾燥の後に加熱乾燥することが好ましい。その加熱乾燥は、30~200℃の温度で5分~2時間の範囲の時

間で行うことが望ましい。

【0048】本発明の電子写真感光体には、感光層の上に、必要に応じて表面保護層を形成することができる。表面保護層には、絶縁性樹脂保護層又は絶縁性樹脂の中に抵抗調整剤を添加した低抵抗保護層がある。低抵抗保護層の場合には、例えば、絶縁性樹脂中に導電性微粒子を分散させた層が好ましく、その導電性微粒子としては電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものであり、白色、灰色もしくは青白色を呈する平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が好適であり、例えば、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウム、酸化錫とアンチモンあるいは酸化アンチモンとの固溶体の担体又はこれらの混合物、単一粒子中にこれらの金属酸化物を混合又は被覆したものが挙げられる。中でも、酸化錫、酸化錫とアンチモン又は酸化アンチモンとの固溶体は電気抵抗を適切に調節することが可能であり、かつ、保護層を実質的に透明にすることが可能であるから好ましく用いられる（特開昭57-30847号公報、特開昭57-128344号公報参照）。絶縁性樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート等の縮合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリアクリルアミドのようなビニル重合体等が挙げられる。

【0049】本発明の電子写真感光体は、ライトレンズ系複写機、近赤外光もしくは可視光に発光するレーザービームプリンター、デジタル複写機、LEDプリンター、レーザーファクシミリ等の電子写真装置に用いることができる。また、本感光体は一成分系、二成分系の正規現像剤あるいは反転現像剤とも合わせて用いることができる。また、その感光体は、帯電ローラーや帯電ブラシを用いた接触帯電方式においても電流リークの発生が少ない良好な電気特性を有するものである。

【0050】さらに、その積層型感光体においては、電荷輸送材料の電荷輸送極性により感光体の帯電極性が異なることになる。すなわち、正孔輸送物質を用いた場合には感光体は負帯電として用いられ、他方、電子輸送物質を用いた場合には感光体は正帯電として用いられる。そして、両者を混合した場合には、両帯電極性を持つ感光体が可能である。

【0051】次に、本発明の電子写真感光体は、コロナ放電方式及び接触帯電方式のいずれの電子写真装置にも使用することができるが、特に、接触帯電方式の電子写真装置に有効である。以下、本発明の電子写真感光体が使用される電子写真装置について説明する。

【0052】図8は、本発明の電子写真感光体を用いる電子写真装置の概略図である。7は感光体であって、帯電にはコロナ放電方式の帯電用部材8が設けられている。この帯電用部材8は電源9から電圧が供給される。感光体の周囲には、画像入力装置10、現像装置11、

転写装置12、クリーニング装置13及び除電器14が設けられている。なお、15は定着装置である。図9は、本発明の電子写真感光体を用いた接触帯電型の電子写真装置の概略図である。感光体7にそれと接触して接触帯電用部材16が設けられていること以外は、図8と同じである。この接触型電子写真装置では、除電器14が設けられていないものもある。

【0053】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例1

導電性支持体には、ED管アルミニウム（ $30\text{mm}\phi$ ）の表面を、アルミナ球状微粉末（ $D_{50}=30\mu\text{m}$ ）を用いて液体ホーニング法により中心線平均粗さ $R_a=0.18\mu\text{m}$ に粗面化処理したものをを用いた。そのアルミニウム支持体の上に、ポリビニルブチラル樹脂（エスレックBM-S、積水化学社製）4重量部を溶解させたn-ブチルアルコール170重量部に、有機ジルコニウム化合物（アセチルアセトンジルコニウムブチレート）30重量部及び有機シラン化合物の混合物（ γ -アミノプロピルトリメトキシシラン）3重量部を混合攪拌して得られた下引き層形成用塗布液を用いて浸漬塗布法により塗布し、 150°C において1時間の硬化処理を行い、膜厚 $1.2\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。次に、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルのブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）において 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、 28.3° の位置に明瞭なX線回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン3重量部、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体（VMCH、日本ユニカー社製）2重量部及び酢酸ブチル180重量部からなる混合物をサンドミルにより4時間分散処理して得られた塗布液を、上記下引き層の上に浸漬塗布法により塗布し、これを乾燥させて膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0054】次に、化合物番号6-1に示すN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン4重量部と結着樹脂としての化合物番号1-9に示す繰り返し構造単位からなる重合体（粘度平均分子量約4万）6重量部に、テトラヒドロフラン80重量部及び2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール0.2重量部を加えて溶解させて得られた塗布液を用いて、上記電荷発生層の上に塗布し、これを 120°C において40分間乾燥させて膜厚 $25\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成することにより電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体を、接触帯電方式を有するプリンター（PC-PR1000/4R、日本電気社製）に装着して5万枚のプリントテストを行い、1万枚プリント後の画質を調べ、また、5万枚プリント後の感光体の残留電位、帯電電位及び摩耗量について測定し、評価を行った。

【0055】実施例2～4

実施例1に用いた電荷輸送層の結着樹脂を、表10に示すそれぞれの化合物番号(1-60、1-88及び1-95)の繰返し構造単位からなる重合体(粘度平均分子量約4万)に代えたこと以外は、実施例1と全く同様にして電子写真感光体を作製した。得られた各電子写真感光体を用いて、実施例1と同様に、プリントテストを行って測定し、評価を行った。

【0056】比較例1～3

実施例1に用いた電荷輸送層の結着樹脂を、表10に示すそれぞれのビスフェノール型ポリカーボネート樹脂に代えたこと以外は、実施例1と全く同様にして電子写真感光体を作製した。得られた各電子写真感光体を用いて、実施例1と同様に、プリントテストを行って測定し、評価を行った。

【0057】上記実施例1～4及び比較例1～3で得られた結果を、表10に示す。

【表10】

	結着樹脂	5万枚後の 残留電位 (V)	5万枚後の 帯電電位 (V)	5万枚後の 感光体摩耗量 (μm)	1万枚後の 画質
実施例1	1-9	-30	-640	7	異常なし
実施例2	1-60	-40	-660	8	異常なし
実施例3	1-88	-35	-600	7	異常なし
実施例4	1-95	-30	-620	9	異常なし
比較例1	ビスフェノールAタイプ ポリカーボネート	-55	-540	12	リーク発生 全面かぶり
比較例2	ビスフェノールAタイプ ポリカーボネート	-80	-500	17	リーク発生 全面かぶり
比較例3	ビスフェノールAタイプ ポリカーボネート	-110	-530	14	リーク発生 全面かぶり

【0058】実施例1～4で得られた感光体は、接触帯電装置により帯電させる方式のプリンターを用いてプリントテストを行っても、感光体のリーク放電等に起因する画質異常は見られなかった。また、これらの感光体では、摩耗が少なく、また帯電性低下や残留電位の上昇がなく安定した電気特性を有していた。これに対し、比較例1～3で得られた感光体では、いずれも摩耗が大きく、暗減衰が上昇し帯電性の低下が生じて低濃度部分にかぶりの発生が見られた。また、これらの感光体では、摩耗により膜厚が低下した部位で接触帯電装置からの電流リークがあり、そのリーク部分は絶縁性物質で修復させて走行させる必要が生じた。また、そのリーク部分には画質欠陥が発生した。

【0059】実施例5

導電性支持体には、アルミニウム基体(84mmφ)の表面に、液体ホーニング法により中心線平均粗さ $R_a=0.18\mu\text{m}$ に粗面化処理したものをを用いた。そのアルミニウム基体の上に、ポリビニルブチラル樹脂(エスレックBM-S、積水化学社製)16重量部とシクロヘキサノン550重量部を混合攪拌し、次いで、この混合液にレゾール型フェノール樹脂(フェノライトJ-325、大日本インキ化学社製)8重量部を加えて攪拌し、さらに、この混合液に酸化チタン顔料60重量部を加えてサンドグラインドミルにて5時間分散させて得られた塗布液を用いて塗布し、170℃において1時間の硬化処理を行い、膜厚4 μm の下引き層を形成した。次に、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルのブラッグ角度($2\theta\pm0.2^\circ$)において9.5°、11.7°、1

5.0°、24.1°、27.3°の位置に明瞭なX線回折ピークを有するチタニルフトロシアニン15重量部、ポリビニルブチラル樹脂(エスレックBM-S、積水化学社製)10重量部及びn-ブチルアルコール300重量部からなる混合物をサンドグラインドミルにて4時間分散して得られた塗布液を、上記下引き層の上に塗布し、これを乾燥させて膜厚0.2 μm の電荷発生層を形成した。

【0060】次に、化合物番号7-33に示すN、N-ビス(3,4-ジメチルフェニル)ピフェニル-4-アミン4重量部と、結着樹脂として化合物番号1-9の繰返し構造単位からなる重合体(粘度平均分子量約4万)6重量部に、クロルベンゼン80重量部を加えて溶解させて得られた塗布液を用いて、上記電荷発生層の上に塗布し、これを乾燥させて膜厚27 μm の電荷輸送層を形成することにより電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体を、中間転写ドラム方式を有するカラー複写機(Acolor-635、富士ゼロックス社製)に装着し、光量を調整してプリントテストを行い、5000枚プリント後の画質について評価を行った。

【0061】実施例6～8

実施例5に用いた電荷輸送層の結着樹脂を、表11に示すそれぞれの化合物番号(1-60、1-88及び1-95)の繰返し構造単位からなる重合体(粘度平均分子量約4万)に代えたこと以外は、実施例5と全く同様にして電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体を用いて、実施例5と同様にプリントテストを行って画質の評価を行った。

【0062】比較例4～6

実施例5に用いた電荷輸送層の結着樹脂に代えて、それぞれ表11に示すビスフェノール型ポリカーボネート樹脂を用いたこと以外は、実施例5と全く同様にして電子写真感光体を作製した。また、得られた各電子写真感光体を用いて、実施例5と同様にプリントテストを行って画質の評価を行った。

【0063】実施例9

実施例5に用いた電荷輸送層の結着樹脂に代えて、化合物番号1-88とビスフェノールAタイプポリカーボネート（モル比60：40）の共重合体（分子量約4万）に代えたこと以外は、実施例5と全く同様にして電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体を用いて、実施例5と同様にプリントテストを行って画質の評価を行った。

【0064】上記実施例5～9及び比較例4～6で得られた結果を、表11に示す。

【表11】

	結着樹脂	かぶり	黒点数 (個/cm ²)
実施例5	1-9	異常無し	97
実施例6	1-60	異常無し	89
実施例7	1-88	異常無し	62
実施例8	1-95	異常無し	77
実施例9	1-88とビスフェノールAタイプ ポリカーボネートの共重合体	異常無し	112
比較例4	ビスフェノールAタイプ ポリカーボネート	かぶり発生	250
比較例5	ビスフェノールAタイプ ポリカーボネート	かぶり発生	480
比較例6	ビスフェノールAタイプ ポリカーボネート	かぶり発生	1800

実施例5～9で得られた感光体を用いた場合には、かぶりの発生がなく、また黒点の発生も少なく、良好な画質のものが得られた。これに対して、比較例4～6で得られたポリカーボネート樹脂を用いた感光体は、かぶりが発生し、さらに黒点の発生が多く、画質異常が認められた。

【0065】実施例10～11

ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面上にアルミニウム蒸着膜が設けられた導電性支持体（メタルミー、

東レ社製）の上に、ポリアミド樹脂10重量部、メチルアルコール150重量部及び水40重量部からなる塗布液を塗布し、これを乾燥させて膜厚1μmの下引き層を形成した。次に、CuKα線を用いたX線回折スペクトルのブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）において 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 、 28.1° の位置に回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン9重量部、ポリビニルブチラル樹脂（エスレックBM-1、積水化学社製）2重量部及びn-ブチルアルコール30重量部の混合物をボールミルポットに入れ、ミル部材としてSUSステンレス鋼ボール（1/8インチφ）を用いて60時間ミリングさせた後、さらにn-ブチルアルコール30重量部を加えて希釈し、これを攪拌して得られた塗布液を、上記下引き層の上に塗布し、乾燥させて膜厚0.3μmの電荷発生層を形成した。

【0066】次に、化合物例6-1に示すN、N'-ジフェニルーN、N'-ビス（3-メチルフェニル）- [1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン4重量部と結着樹脂として表12に示すそれぞれの化合物番号（1-88、1-95）の繰返し構造単位からなる重合体（粘度平均分子量約4万）6重量部とを塩化メチレン60重量部に加えて溶解させて得られた塗布液を用いて上記電荷発生層の上に塗布し、これを乾燥させて膜厚25μmの電荷輸送層を形成することにより電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体の感光層塗膜を導電性基体上から剥離し、折り曲げ強度試験機を用いて5000回までの折り曲げ繰返し試験を行った。また、上記電子写真感光体をベルト状に加工し、ベルト回転駆動装置を有する複写機（Vivace800、富士ゼロックス社製）に装着して10万サイクルまでのコピー走行試験を実施した。得られた結果を表12に示す。

【0067】比較例7～8

実施例10に用いた電荷輸送層の結着樹脂に代えて、表12に示すビスフェノール型ポリカーボネート樹脂を用いたこと以外は、実施例10の方法と全く同様にして電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。得られた結果を表12に示す。

【0068】

【表12】

	結着樹脂	5000折り曲げ 繰返し結果	10万サイクルコピー 走行試験結果
実施例10	1-88	破断せず	画質欠陥発生せず良好
実施例11	1-95	破断せず	画質欠陥発生せず良好
比較例7	ビスフェノールAタイプ ポリカーボネート	610回で 途中破断	1500サイクルで微小な 亀裂及びそれに対応する 白点多数発生
比較例8	ビスフェノールAタイプ ポリカーボネート	360回で 途中破断	1200サイクルで微小な 亀裂及びそれに対応する 白点多数発生

実施例10又は11の感光体を用いたものは、折り曲げ試験後でも破断することがなく、また、コピー走行試験後においても、良好な画質が得られた。これに対して、比較例の感光体を用いたものは、折り曲げ試験中に破断し、また、コピー走行試験中に、亀裂に起因する白点等の故障が多数発生した。

【0069】

【発明の効果】本発明においては、感光層の結着樹脂として、上記構造式(I)で示される繰返し構造単位を有する重合体又はその共重合体を用いているため、形成される塗膜は高い耐摩耗性及び耐折り曲げ強度を有しており、繰返し使用後においても電気特性や得られる画質に優れている。従って、本発明の電子写真感光体は、高速複写機に使用しても良好な電子写真特性を示すものであり、また、ベルト状の形態で使用しても感光層中に亀裂等の発生がなく高耐久性を有するものである。また、本発明の電子写真感光体を用いることにより、高速で安定した高画質の画像を長期間に亘って得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における積層型電子写真感光体の一例の層構成を示す模式的断面図である。

【図2】 本発明における積層型電子写真感光体の他の

一例の層構成を示す模式的断面図である。

【図3】 本発明における積層型電子写真感光体の他の一例の層構成を示す模式的断面図である。

【図4】 本発明における積層型電子写真感光体の他の一例の層構成を示す模式的断面図である。

【図5】 本発明における単層型電子写真感光体の他の一例の層構成を示す模式的断面図である。

【図6】 本発明における単層型電子写真感光体の他の一例の層構成を示す模式的断面図である。

【図7】 本発明における単層型電子写真感光体の他の一例の層構成を示す模式的断面図である。

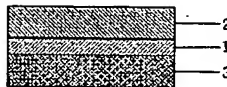
【図8】 本発明に用いられる一例の電子写真装置の概略図である。

【図9】 本発明に用いられる接触帯電型の電子写真装置の概略図である。

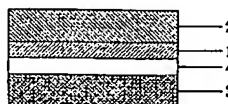
【符号の説明】

1…電荷発生層、2…電荷輸送層、3…導電性支持体、4…下引き層、5…保護層、6…感光層、7…感光体、8…コロナ放電方式の帯電用部材、9…電源、10…画像入力装置、11…現像装置、12…転写装置、13…クリーニング装置、14…除電器、15…定着装置、16…接触帯電用部材。

【図1】



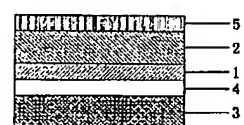
【図2】



【図3】



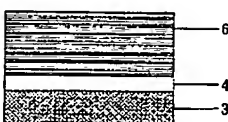
【図4】



【図5】



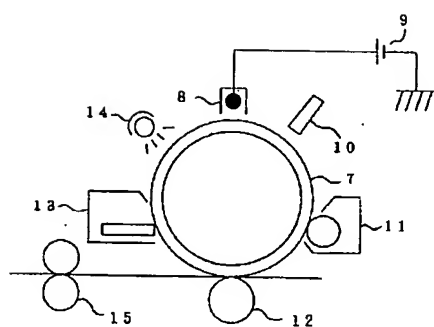
【図6】



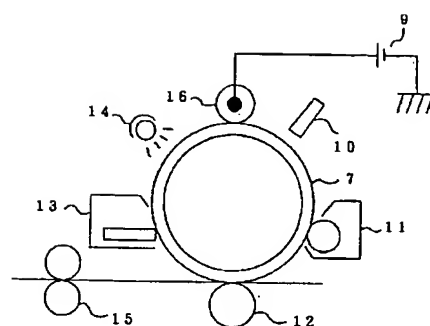
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 八百 健二
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
 ックス株式会社内

(72)発明者 竹川 一郎
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
 ックス株式会社内